

液晶と配向膜の分子配向相関に関する研究

著者	荒船 竜一
号	2113
発行年	1997
URL	http://hdl.handle.net/10097/7386

氏 名	荒船 竜一	
授 与 学 位	博士(工学)	
学位授与年月日	平成10年3月25日	
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項	
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)電子工学専攻	
学 位 論 文 題 目	液晶と配向膜の分子配向相関に関する研究	
指 導 教 官	東北大学教授 潮田 資勝	
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 潮田 資勝	東北大学教授 内田 龍男
	東北大学教授 伊藤 弘昌	東北大学助教授 上原 洋一

論 文 内 容 要 旨

第1章 序論

本章では液晶と配向膜の分子配向相関を調べるに至った経緯を述べ、本研究の意義を明らかにする。表面処理による液晶分子の配向制御は、液晶デバイスの特性に大きな影響を与える。現在工業的にはポリイミド配向膜を基板に塗布してラビングする方法が広く用いられている(図1にラビング処理の概念図を示す)。このラビング法は経験的に導き出された方法で、配向制御が難しいという欠点を持っている。そのためラビング法に代わる配向制御法の確立が求められているが未だ確立されていない。新しい配向制御法をシステムマチックに開発するためには、ラビングされたポリイミド膜による液晶分子の配向メカニズムを解明する必要がある。そのためにはポリイミド配向膜、配向膜上の表面液晶層、そしてバルク液晶中の分子配向を定量的に測定し、それらの関係を明らかにすることが必要である。これまでバルク液晶、表面液晶層の分子配向は、それぞれ複屈折や第2次高調波発生を用いて定量的な測定がなされているが、ポリイミド配向膜中の分子配向を定量的に測定した例は無い。本研究の目的は偏光赤外分光法を用いて、ラビングされたポリイミド配向膜中の分子配向を定量的に測定する方法を確立し、ポリイミド膜中の分子配向と液晶の分子配向の関係を調べることである。

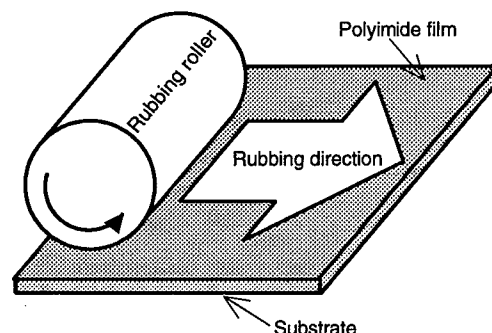


図 1: ラビング処理の概念図

本章では液晶と配向膜の分子配向相関を調べるに至った経緯を述べ、本研究の意義を明らかにする。表面処理による液晶分子の配向制御は、液晶デバイスの特性に大きな影響を与える。現在工業的にはポリイミド配向膜を基板に塗布してラビングする方法が広く用いられている(図1にラビング処理の概念図を示す)。このラビング法は経験的に導き出された方法で、配向制御が難しいという欠点を持っている。そのためラビング法に代わる配向制御法の確立が求められているが未だ確立されていない。新しい配向制御法をシステムマチックに開発するためには、ラビングされたポリイミド膜による液晶分子の配向メカニズムを解明する必要がある。そのためにはポリイミド配向膜、配向膜上の表面液晶層、そしてバルク液晶中の分子配向を定量的に測定し、それらの関係を明らかにすることが必要である。これまでバルク液晶、表面液晶層の分子配向は、それぞれ複屈折や第2次高調波発生を用いて定量的な測定がなされているが、ポリイミド配向膜中の分子配向を定量的に測定した例は無い。本研究の目的は偏光赤外分光法を用いて、ラビングされたポリイミド配向膜中の分子配向を定量的に測定する方法を確立し、ポリイミド膜中の分子配向と液晶の分子配向の関係を調べることである。

第2章 理論

本章ではポリイミド膜中の分子配向分布を決定するために用いた理論について述べた。ポリイミドの配向分布は膜の赤外吸光度の入射角依存性と垂直入射における赤外2色比から決定される。赤外吸光度を理論的に計算するためにポリイミド膜の誘電率を配向分布関数を仮定してローレンツ振動子モデルで表現した。測定試料の透過率は界面の反射屈折を考慮するためにトランスファー・マトリックス法を用いて計算した。仮定した配向分布関数を次に下に示す。

$$f(\theta, \phi) = F \exp \left[-\frac{(\theta - \frac{\pi}{2})^2}{2\sigma^2} \right] \cdot (1 + a_2 \cos 2\phi) \quad (1)$$

ここで F は規格化定数, θ, ϕ はそれぞれ単位セル(または分極)の配向方向を表す極角と方位角であり、誘電主軸座主軸の z 軸に対して定義する。 σ は極角方向の標準偏差である。

赤外吸光度の入射角依存性はポリイミド鎖の配向分布だけでなく基板の誘電率に強く依存する。このことから、ポリイミド鎖の配向分布を決定するとき、適切な基板を選ぶことが重要であることを指摘した。ポリイミド主鎖の平均傾斜角が小さいポリイミド膜については Si 基板のような比較的高い誘電率をもつ基板を選択することが重要である。一方比較的高い傾斜角を持つポリイミド膜に対しては CaF_2 基板のような低い誘電率を持つ基板が適していることを明らかにした。

第3章 主鎖型ポリイミド膜中の分子配向と液晶のプレチルト角

本章では主鎖型ポリイミド (PMDA-ODA) 膜中の分子配向を決定するために行った実験について述べた。図2にラビングされたポリイミド膜の赤外吸光度の入射角依存性の測定配置図を示す。赤外光の入射面にラビング方向が含まれるように測定試料をセットし、p-偏光成分の赤外吸光度を測定した。図3にラビングされた PMDA-ODA 膜の赤外吸光度の入射角依存性の測定結果を示す。

黒丸は 1500 cm^{-1} の赤外吸収バンドのデータ点、黒四角は 1724 cm^{-1} の赤外吸収バンドのデータ点である。 1500 cm^{-1} バンドの分極方向は主鎖に沿った方向であり、 1724 cm^{-1} バンドは 1500 cm^{-1} バンドの分極方向に対して垂直に分極している。ラビングされたポリイミド膜の赤外吸光度の入射角依存性は垂直入射に対して非対称である。この依存性はラビングされたポリイミド主鎖は基板表面から傾斜して配向していることを示している。図3中の実線は実験データを最もよく再現するようにフィッティングした理論(第2章)曲線である。フィッティングの結果、ラビングされたポリイミド主鎖はラビング方向に配向し基板表面から平均 8.5° 傾斜していることがわかった。

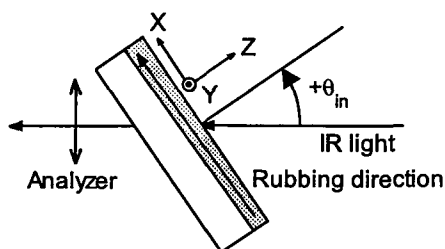


図2: 入射角依存性の測定配置

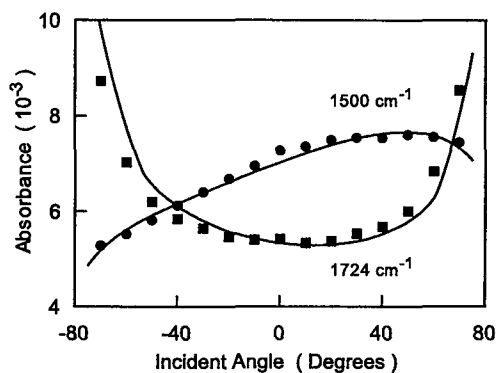


図3: ラビングされた PMDA-ODA 膜の赤外吸光度の入射角依存性

第4章 ポリイミド主鎖の傾斜角とプレチルト角の関係

第3章でラビングされたポリイミド膜中の分子配向分布が偏光赤外分光法を用いて定量的に決定可能であることを示した。ラビングされた膜中のポリイミド鎖はラビング方向へ沿ってかつ基板面からある角度を持って配向することが分かった。本章では膜中の分子配向がその膜上の液晶分子の配向へ与える影響を調べることを目的とした実験について述べている。ここではとくにポリイミド主鎖の傾斜角と液晶分子のプレチルト角(基板表面と液晶分子の平均的な配向方向の間の角度。)の関係に焦点を絞る。

異なる2種類のラビング条件でラビング処理を行い、主鎖の傾斜角が異なるポリイミド膜を作製した。そしてこれらの膜上における液晶のプレチルト角を測定し、ポリイミド主鎖の配向と液晶分子のプレチルト角との関係を調べた。ポリイミド主鎖の傾斜角は偏光赤外分光法を用いて測定し、液晶のプレチルト角は Improved Crystal rotation method を用いて測定した。ラビングされた膜中のポリイミド主鎖の傾斜方向とその膜上における液晶のプレチルトの傾斜方向が同じであることがわかった。そしてポリイミド主鎖の傾斜角が大きいとき、その膜上の液晶のプレチルト角が大きく、ポリイミド主鎖の傾斜角が小さいときその膜上の液晶のプレチルト角は小さいことがわかった。これらの結果はポリイミド主鎖の傾斜が液晶のプレチルト角発生に大きな影響を与えていることを示唆するものである。

第5章 アルキル側鎖付ポリイミドと液晶の分子配向相関

高いプレチルト角を得ることのできる配向膜材料として知られているアルキル側鎖付ポリイミド膜中の分子配向分布を決定した。図4に本研究で用いたアルキル側鎖付きポリイミドの分子構造を示す。アルキル側鎖の長さだけが異なる4種類のポリイミドを用いた。ラビングによって発生するポリイミド主鎖の平均傾斜角はアルキル側鎖中の炭素原子の個数に伴って増加することがわかった。

図5にポリイミド主鎖の平均傾斜角とその膜上の液晶のプレチルト角の関係を示す。ポリイミド主鎖の平均傾斜角とその膜上の液晶のプレチルト角の関係は線形であった。またこの線形関係はアルキル側鎖のないPMDA-ODAポリイミドについても成り立つことがわかる。この結果はアルキル側鎖の有無にかかわらずポリイミド主鎖の傾斜配向が液晶のプレチルト角決定に支配的な効果を持っていることを強く示唆している。

この示唆を裏付けるためにラビング前後のポリイミド膜上の水の接触角を測定した。ラビングされた膜上の水の接触角はラビングされていない膜上のものよりも小さい。またラビング処理を行った後に洗浄処理（イソプロピルアルコールと純水でそれぞれ5分間の超音波洗浄）をした膜上の水の接触角はラビング処理のみで洗浄処理を行わなかった膜上の水の接触角よりも大きかった。この結果は表面における疎水基であるアルキル側鎖のポリイミド主鎖に対する割合がラビング処理により減少し、洗浄処理によって再び増大したと解釈できる。これをアルキル側鎖の配向変化と言う観点から考えると、空気側に向かって配向していた表面のアルキル側鎖が、ラビング処理によってバルク方向へ向かって再配向するといえる。そしてラビング処理によってバルク方向へ向かって配向していたアルキル側鎖が洗浄処理によって再び表面に露出したものと考えられる。そこでラビング処理及び、洗浄処理によって膜表面におけるアルキル側鎖の配向が変化し、その結果膜表面におけるアルキル側鎖とポリイミド主鎖の割合が異なる結論した。一方液晶のプレチルト角は膜の洗浄行程の有無には依存しなかった。この結果は膜表面におけるアルキル側鎖の密度が液晶のプレチルト角に影響を与えていないことを示唆しており、プレチルト角決定におけるポリイミド主鎖の傾斜配向の重要性を支持するものである。

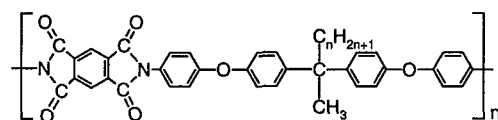


図4: An-PIの分子構造。nがアルキル側鎖中の炭素原子の個数を意味する。

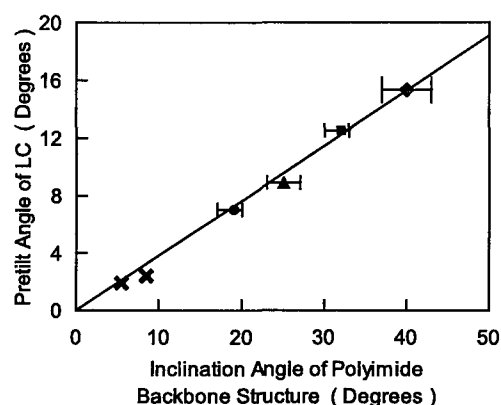


図5: ポリイミド主鎖の平均傾斜角と液晶のプレチルト角の関係。

第6章 ラビングされたポリイミド膜中における分子の配向モデル

第4,5章でラビングされたポリイミド膜中のポリイミド主鎖の傾斜配向が、液晶のプレチルト角発現に重要な役割を持つこと示した。本研究で用いた配向分布関数はポリイミド高分子主鎖を形成する特定の結合(PMDA-ODAの場合は単位セル)に対して定義した。本章ではポリイミド高分子主鎖がラビングされた膜中でどのような配向構造となったときに傾斜配向が実現されるかについて議論した。

本研究で採用したラビング条件でポリイミド膜をラビングすることによって配向する領域は表面から 125 Å 程度の深さまでである。そのためポリイミド高分子主鎖が膜中で直線的な構造をとり傾斜していると考

えるのは非常に不自然である。今までに提案されているラビングされたポリイミド膜中のポリイミド高分子主鎖の配向構造の一つとして、ポリイミド高分子主鎖が非対称三角形構造となるというモデルがある。本章ではこの非対称三角形構造を用いてポリイミド主鎖の傾斜配向を説明することができることを示す。具体的にはいくつかの非対称三角形構造の配向度を秩序行列を用いて表し、その秩序行列に対応する配向分布関数の係数および傾斜角を示す。最後にラビングされたポリイミド膜中のポリイミド主鎖の現実的な配向モデルを提案する（図6）。

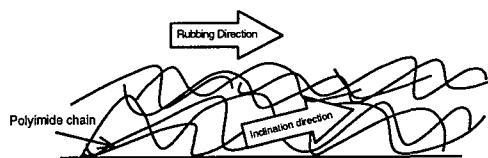


図6: 本研究で提案するラビングされた膜中におけるポリイミド主鎖の傾斜配向モデル。

第7章 結論

本研究ではまずラビングされたポリイミド膜中の分子配向を偏光赤外分光法によって決定する方法を確立した。次にポリイミド分子の配向と液晶のプレチルト角の関係を調べた。アルキル側鎖の有無に関わらずポリイミド主鎖の傾斜角が液晶のプレチルト角決定に支配的であることを示した。アルキル側鎖付ポリイミド中のアルキル側鎖は液晶のプレチルト角決定に2次的な役割でしかないことを明らかにした。最後にラビングされたポリイミド膜中のポリイミド主鎖の配向モデルを提案した。本研究による結果は、ラビングされたポリイミド膜上の液晶分子の配向機構を解明する上で極めて有益な情報を提供するものと考えられる。

審査結果の要旨

液晶分子の配向処理法としてラビング法が広く用いられているが、その配向機構はよく理解されていない。その理由の一つとして、ラビングされたポリイミド膜の分子配向分布が定量的に評価されていなかったことが挙げられる。本論文は、ラビングされたポリイミド膜の分子配向分布の定量的評価法を確立し、ポリイミド膜と液晶の分子配向の相関を調べた結果をまとめたもので、全編7章からなる。

第1章は序論である。

第2章では、ポリイミド膜中の高分子鎖の配向分布関数を決定するために用いた理論的手法について述べている。

第3章では、ポリイミド膜の分子配向分布を偏光赤外分光法によって測定する方法について述べている。赤外吸光度の入射角依存性と垂直入射における赤外2色比の測定により、ポリイミド鎖の配向分布関数が得られることを示した。ラビング処理によりポリイミド鎖は平均的にラビング方向に沿って配向し、基板面からある傾斜角をもって配向することを実際の測定から明らかにした。この結果はラビングによる液晶の配向機構を解明する上で重要な知見である。

第4章では、主鎖型のポリイミド鎖の平均傾斜角とその膜上の液晶のプレチルト角の関係について述べている。ポリイミド主鎖の傾斜角と液晶のプレチルト角の間に正の相関が見られた。この結果は、ポリイミド主鎖の傾斜配向が液晶のプレチルト角発現に主要な役割を果たしていることを示している。

第5章では、異なる長さのアルキル側鎖を持つポリイミド膜の分子配向分布とその膜上の液晶分子の配向について述べている。ポリイミド主鎖の平均傾斜角はアルキル側鎖の長さに依存し、さらに液晶のプレチルト角はポリイミド主鎖の平均傾斜角に比例することを明らかにした。これは側鎖付きポリイミド膜による液晶の配向機構を理解する上で重要な発見である。

第6章では、ポリイミド高分子主鎖の非対称三角形構造モデルについて考察し、ラビングされた膜のポリイミド主鎖の構造がこのモデルによって説明できることを示している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、偏光赤外分光法を用いてラビングされたポリイミド膜の分子配向分布の定量的な測定法を確立すると共に、ポリイミドと液晶の分子配向相関を詳細に調べたもので、電子材料工学及び表面物性工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。